

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-279319

(43)Date of publication of application : 12.10.1999

(51)Int.Cl.

C08J 9/16
C08F 2/44
C08J 9/228
// C08K 3/22
C08K 5/54
C08L 25/04

(21)Application number : 10-098150

(71)Applicant : ACHILLES CORP

(22)Date of filing : 27.03.1998

(72)Inventor : NAKAYAMA NAOKI

(54) ANTIBACTERIAL, EXPANDED RESIN PARTICLE AND PREPARATION THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an expanded resin particle exerting an antibacterial effect through a photocatalytic activity which is prepared by uniformly and strongly attaching titanium oxide on the surface of an expanded styrene resin particle, and a preparation process thereof, and an antibacterial synthetic resin molding obtained from the expandable resin particle.

SOLUTION: The antibacterial, expanded resin particle is obtained by uniformly and strongly attaching titanium oxide to the surface of particles by adding titanium oxide during polymerization in the preparation step of an expandable styrene resin particle, wherein styrene monomers are polymerized in an aqueous suspension and is impregnated with a forming agent. The antibacterial synthetic resin molding is obtained from the particle.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-279319

(43)公開日 平成11年(1999)10月12日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I		
C 08 J 9/16	C E T	C 08 J 9/16	C E T	
C 08 F 2/44		C 08 F 2/44		A
C 08 J 9/228	C E T	C 08 J 9/228	C E T	
// C 08 K 3/22		C 08 K 3/22		
5/54		5/54		

審査請求 未請求 請求項の数 6 FD (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平10-98150	(71)出願人	000000077 アキレス株式会社 東京都新宿区大京町22番地の5
(22)出願日	平成10年(1998)3月27日	(72)発明者	中山 直樹 栃木県足利市五十部町878-8

(54)【発明の名称】 抗菌性発泡性樹脂粒子及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 発泡スチレン系樹脂粒子の表面に、均一かつ強固に酸化チタニウムを付着させた、光触媒作用により抗菌効果を発揮する発泡性樹脂粒子、その製造方法ならびに当該発泡性樹脂粒子から得られる抗菌性合成樹脂成形体の提供。

【解決手段】 スチレン系单量体を水性懸濁液中で重合させ、かつ発泡剤を含浸させる発泡性スチレン系樹脂粒子の製造段階において、重合中に酸化チタニウムを添加することにより、粒子表面に均一かつ強固に酸化チタニウムを付着させた抗菌性発泡性樹脂粒子、およびその粒子から得られた抗菌性合成樹脂成形体である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 スチレン系単量体を水性懸濁液中で重合させ、かつ揮発性の有機発泡剤を重合中ないしは重合後に添加することにより、発泡剤が含浸された発泡スチレン系樹脂粒子を製造する方法において、重合中に酸化チタニウムを添加することにより、粒子表面に均一かつ強固に酸化チタニウムを付着させたことを特徴とする抗菌性発泡性樹脂粒子の製造方法。

【請求項2】 スチレン系単量体の重合転化率が50%以上の段階で、酸化チタニウムを添加させる請求項1記載の抗菌性発泡性樹脂粒子の製造方法。

【請求項3】 粒子表面に付着させる酸化チタニウムの量が、0.05~5.0重量部である請求項1または2記載の抗菌性発泡性樹脂粒子の製造方法。

【請求項4】 粒子表面に付着させる酸化チタニウムが、シラン系カップリング剤で表面処理されている請求項1、2または3記載の抗菌性発泡性樹脂粒子の製造方法。

【請求項5】 請求項1ないし4のいずれかに記載の製造方法により得られる抗菌性発泡性樹脂粒子。

【請求項6】 請求項5記載の抗菌性発泡性樹脂粒子を予備発泡し、その後発泡成形した合成樹脂発泡体であることを特徴とする抗菌性合成樹脂成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、抗菌性発泡性樹脂粒子、その製造方法および発泡成形体に係り、より詳細には、本発明は、例えば食品用の梱包材、容器等において抗菌性をもち、しかも食品安全性に問題がない、抗菌性合成樹脂成形体を得るための抗菌性発泡性樹脂粒子に関する。

【0002】

【従来の技術】 一般に、発泡性樹脂粒子は、粒状の合成樹脂重合体に発泡剤（ブタン、ペンタン等）を含浸させた樹脂粒子であるが、その後、予備発泡を含む発泡化処理を経て種々の発泡成形品に加工されている。この最終的に生産された発泡成形品は、家電製品用等の各種梱包材、建築用ボードおよび断熱ブロック、魚箱等の断熱容器、ならびに食品用トレー、即席食品カップ等の広範な用途に利用されているものであり、発泡成形品の用途は多岐にわたるが、使用環境によっては成形品の表面に苔やカビが発生したり、大腸菌等の細菌が繁殖したりして、外観上および衛生的にも好ましいものではないという問題が発生する場合があった。

【0003】かかる問題を解決するために、合成樹脂重合体に抗菌剤を添加したり、成形品の表面に抗菌剤を塗布したりして成形品自体に抗菌性をもたせるなどの提案がなされてきている。

【0004】このような抗菌剤としては、大別して無機系抗菌剤と有機系抗菌剤があり、無機系抗菌剤として

は、銀系、ゼオライト+銀系、ハイドロキシアパタイト+銀系金属等があげられる。また有機系抗菌剤としては、有機ハロゲン系化合物、カチオン界面活性剤系、ワサビ、カラシ等の天然成分系のものなど多種多様なものがあり、これらのものが用途により適宜選択され使用されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 上記の抗菌剤は、抗菌作用を有し、成形品自体におけるカビ等の雑菌の繁殖を防止する。しかしながら、成形品の表面に抗菌剤を塗布する方法は、耐久性に乏しく、成形品表面から抗菌剤が欠落してしまうため、一時的な効果しか期待できないものであった。

【0006】 また、合成樹脂重合体に抗菌剤を添加して発泡性樹脂粒子を製造する方法は、抗菌剤の添加により合成樹脂の重合に支障をきたしたり、成形時に発泡性樹脂粒子の融着を阻害させたりして、成形体の物性低下をきたす恐れがあり、さらに、これらの抗菌剤は、成形体の表面に露出状態で存在する場合に効果を発揮するため、抗菌剤の添加量を多くしなければならず、成形品の生産コストの上昇、またさらなる物性低下をもたらす恐れもあった。

【0007】 また、抗菌剤によっては、ポリオレフィン等衛生協議会（ポリ衛協）におけるポジティブリストへの登録が認可されていないものもあり、そのような抗菌剤を使用した抗菌性合成樹脂成形体を食品梱包等の用途に使用する場合には、好ましものとはいえないものである。

【0008】 ところで最近、ポリオレフィン等衛生協議会（ポリ衛協）におけるポジティブリストへの登録が認められており、光触媒作用により抗菌効果が発揮される酸化チタニウムが注目され、酸化チタニウムを抗菌剤としてガラス、コンクリート等の無機系物質へ利用する技術が種々提案されてきており、さらに、合成樹脂成形品への展開も考えられている。

【0009】 すなわち、酸化チタニウムには、光が照射されることで発生する活性酸素により、抗菌作用のみならず、処理された基体表面に付着したあらゆる有機物を分解する作用がある。したがって、カビや藻類の発生を防ぐ効果があり、水耕栽培用の定植パネルなどの使用に最適であるほか、付着した汚れ等をも分解するセルフクリーニングの作用を有することから、環境衛生が重視される分野において酸化チタニウムが使用されつつある。

【0010】 たとえば、発泡性樹脂粒子に酸化チタニウムを被覆する提案が、特公昭59-7731号公報に記載されている。この公報には、酸化アルミニウムや酸化チタニウムの超微粉末（ $2\text{ m}\mu$ ~ $10\text{ m}\mu$ ）を、発泡性樹脂粒子表面に被覆させることで、予備発泡の段階において、ブロッキング（予備発泡粒子同志が互いに融着して塊となってしまう）が防止できる一方、この予備発泡

粒子を用いた成形においては、融着が良好になると記載されている。この一見矛盾する事象は、前記の超微粉末が粒子表面に被覆されると、予備発泡段階では、該粉体が粒子同志の融着を阻害する物質となるが、その後は、該粉体は発泡性樹脂粒子表面から脱落してしまい、成形時には融着阻害を起こさずに良好に融着性を示すものと推察される。

【0011】したがって、この特公昭59-7731号公報に記載されている実施例に準じて得られた発泡成形品についてその抗菌性を評価したところ、抗菌作用はほとんど認められないものであり、また、発泡成形品の表面を電子顕微鏡にて観察した結果では、被覆した酸化アルミニウムや酸化チタニウムは殆ど粒子表面に観察されないものであった。

【0012】発泡性樹脂粒子の表面に酸化チタニウムを被覆することは比較的容易である。しかしながら、この発泡性樹脂粒子を予備発泡し、通常の発泡工程により成形品を製造する場合には、発泡成形時の粒子間の融着が阻害されることなく、かつ、発泡性樹脂粒子表面に強固に酸化チタニウムを付着させておかねば、得られた成形品に抗菌性等の作用を付与することはできない。

【0013】かかる観点より、本発明者はすでに、酸化チタニウムを硬化油とともにブレンドすることにより、発泡性樹脂粒子に強固に付着させた抗菌性発泡性樹脂粒子を提案しており（特願平9-349970）、この発泡性樹脂粒子を用いて得られた成形品は、成形品表面に酸化チタニウムが良好に存在し、光触媒作用による優れた抗菌作用が発揮されるものであることを確認している。

【0014】しかしながら、ある種の成形品にあっては、その使用条件により、成形品表面から酸化チタンが離脱してしまい、抗菌性を十分に発揮することができなくなる場合も存在する。たとえば、近年においては環境問題により、通い箱として用いた発泡成形品を洗剤等により洗浄を繰り返して使用する例がでてきたが、これらの使用に際しては、成形品の表面から酸化チタニウムが離脱することなく、強固に付着していかなければならぬ。

【0015】本発明は、かかる背景に基づいてなされたものであって、抗菌性発泡性樹脂粒子を得るために、ポリオレフィン等衛生協議会（ポリ衛協）におけるポジティブリストへの登録が認可されている酸化チタニウムを使用して、成形後にも酸化チタニウムの欠落がなく、成形品における粒子間の融着不良が発生せずに、しかも優れた抗菌性等の光触媒固有の作用が付加された抗菌性発泡性樹脂粒子を提供することを課題とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】かかる課題を解決するために、本発明は、その一つの態様として、スチレン系単量体を水性懸濁液中で重合させ、かつ揮発性の有機発泡剤を重合中ないしは重合後に添加することにより、発泡

剤が含浸された発泡スチレン系樹脂粒子を製造する方法において、重合中に酸化チタニウムを添加することにより、粒子表面に均一かつ強固に酸化チタニウムを付着させる抗菌性発泡性樹脂粒子の製造方法を提供する。

【0017】なかでも本発明は、その具体的な態様において、スチレン系単量体の重合転化率が50%以上の段階で、酸化チタニウムを添加する抗菌性発泡性樹脂粒子の製造方法を提供する。

【0018】また本発明は、粒子表面に付着させる酸化チタニウムの量が、0.05～5.0重量部である抗菌性発泡性樹脂粒子の製造方法を提供する。

【0019】さらに本発明は、粒子表面に付着させる酸化チタニウムが、シラン系カップリング剤で表面処理されている抗菌性発泡性樹脂粒子の製造方法を提供する。

【0020】本発明は、また別の一態様として、上記により製造された抗菌性発泡性樹脂粒子を提供し、さらに別の態様として、当該抗菌性発泡性樹脂粒子を予備発泡し、その後発泡成形した合成樹脂発泡体である抗菌性合成樹脂成形体を提供する。

【0021】

【発明の実施の形態】本発明が提供する抗菌性を保持した発泡スチレン系樹脂粒子は、スチレン系単量体を水性媒体中で懸濁重合させ、かつ揮発性の有機発泡剤を重合中ないしは重合後に添加することにより、発泡剤が含浸されたポリスチレン系樹脂粒子とする製造段階において、望ましくは、重合転化率が50%を超えた段階で抗菌剤である酸化チタニウムを添加することにより製造することができる。

【0022】通常、重合転化率が50%未満の段階では、スチレンのモノマー滴が水中で激しく合一と分散を繰り返しているが、このような段階で酸化チタニウムを添加すると、重合が極めて不安定となり、酸化チタニウムは樹脂粒子となった時点でも粒子表面に出てこないため、粒子表面での光触媒としての作用を発揮することができず、したがって、抗菌等の効果を確保することは困難である。

【0023】もっとも、重合転化率が50%未満の段階で酸化チタニウムを添加することも可能はあるが、この場合には、その重合系を極めて安定に保持した状態としなければならず、そのため、より多くの分散剤を使用したり、得られる粒子の大きさが均一でなく、歩留まりが低下するといった種々の問題点がある。

【0024】一方、重合転化率が50%以上に進んだ段階は、モノマー滴の合一および分散は少なくなり、ほぼ最終的な粒子の大きさが決定される時期である。このような段階で酸化チタニウムを添加すると、酸化チタニウムは粒子表面に均一に配向して付着することが判明した。

【0025】この場合の酸化チタニウムの添加は、有機系の発泡剤を添加する前に行うのが望ましく、また酸化

チタニウムは、その表面がシランカップリング処理されたほうがより強固に粒子表面に付着することも判明した。

【0026】本発明が提供するスチレン系発泡性樹脂粒子は、一般に、水性媒体中でのスチレン系単量体の懸濁重合により製造される。そのようなスチレン系単量体としては、単独のスチレンのほかに、 α -メチルスチレン、p-クロロスチレン等の置換スチレン、またメチルメタクリレート、メチルアクリレート、ブチルメタクリレート、ブチルアクリレート等の(メタ)アクリレート、さらに、アクリロニトリル、ビニルトルエン、ビニルカルバゾール等のビニル系単量体、ならびにスチレンおよびスチレンと共重合可能な上記の置換スチレンもしくはビニル系単量体との組合せが含まれる。したがって、本発明に適用されるスチレン系樹脂粒子としては、ポリスチレン、およびポリ α -メチルスチレン、ポリp-クロロスチレン等のポリ置換スチレンのほか、スチレンと置換スチレン(例えば、 α -メチルスチレン等)との共重合体、あるいは、スチレンとビニル系単量体(例えれば、アクリロニトリル)との共重合体が挙げられる。

【0027】また、上記したスチレン系単量体の懸濁重合の際にはラジカル開始剤が使用されるが、そのようなラジカル開始剤としては、一般的なラジカル重合に使用される重合開始剤、例えば、過酸化ベンゾイル、過安息香酸ブチル、t-ブチルパーオキシベンゾエート等の有機過酸化物、あるいはアゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物が挙げられる。

【0028】また、上記の懸濁重合に使用される分散剤としては、例えば、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、ハイドロキシアパタイト等の難水溶性無機塩、または、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、メチセルロース等の有機高分子が挙げられる。

【0029】さらに、上記分散剤と組合せて使用される分散助剤としては、ドデシルフェニルオキサイドジスルホン酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、 α -オレフィンスルホン酸ナトリウム等のアニオン界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル等のノニオン界面活性剤が挙げられる。

【0030】発泡性スチレン系樹脂粒子は、発泡剤を上記のスチレン系樹脂粒子に含浸させることにより、より具体的には、スチレン系単量体の懸濁重合の過程において発泡剤を懸濁系内に圧入して生成されたスチレン系重合体の粒子に含浸させることにより、また、スチレン系単量体の懸濁重合の終了後において発泡剤を懸濁系内に圧入してスチレン系重合体の粒子に含浸させることにより製造される。

【0031】このような発泡剤としては、例えば、プロパン、ブタン、n-ペンタン、イソペンタン、ヘキサン等の脂肪族炭化水素、または、塩化メチレン、フレオン

等のハロゲン化炭化水素が利用される。これらの発泡剤は、単独で使用してもよく、また二種以上の組合せで使用してもよい。

【0032】本発明の発泡性スチレン系樹脂粒子は、かかる発泡剤を3ないし15重量%、より好ましくは4ないし10重量%、さらに好ましくは5ないし7重量%含有するものである。

【0033】本発明の発泡性スチレン系樹脂粒子は、上記の他に、所望により発泡助剤、可塑剤、難燃化剤などを含有することができる。適する発泡助剤としては、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、リモネン等の溶剤が挙げられる。また、適する可塑剤としては、DOP、DOA、DBP、ヤシ油、パーム油等が挙げられる。さらに適する難燃化剤としては、ヘキサブロモシクロデカソ、テトラブロモビスフェノールA、ペンタブロモモノクロルシクロヘキサン等が挙げられる。本発明においてはセル形成剤を添加することも可能であり、そのようなセル形成剤としては、例えば、エチレンビスステアリン酸アマイド等が挙げられる。

【0034】しかして、本発明に係る発泡性スチレン系樹脂粒子は、必要により任意の見かけ比重にまで予備発泡し、次いで常法に従い、予備発泡粒子を金型等の成形型内に充填し、そして蒸気を用いて加熱発泡することにより、予備発泡粒子を相互に融着させて、所望の形状(寸法)の発泡成形品を作ることができる。

【0035】本発明において抗菌剤として使用される酸化チタニウムは、通常顔料等に使用されるルチル型酸化チタニウムよりも、アナターゼ型酸化チタニウムを用いるのが好ましい。ルチル型は光触媒作用に乏しく、添加量を多くしても所望の抗菌作用を得ることが難しいためである。

【0036】また、酸化チタニウムの粒径としては、平均5~30nm程度が好ましい。粒径が5nm未満のものであると、特殊な用途用であり、取扱いが難しく、単価も高くなるので経済的ではない。また30nmを超えると、添加量に対する酸化チタニウムの粒子の表面積が減少してしまい、添加量に対する抗菌効果の減少になってしまい好ましくない。

【0037】なお本発明においては、抗菌剤としての酸化チタニウムは、予めアルコキシシランカップリング剤で被覆したものを使用するのが望ましい。このようなアルコキシシランカップリング剤としては、モノアルコキシシラン、ジアルコキシシラン、トリアルコキシシラン等のカップリング剤を使用することができる。かかる処理をされた酸化チタニウムを用いることによって、重合中の樹脂粒子表面に効率よく、均一かつ強固に酸化チタニウムを付着させることができる。さらに、この樹脂粒子から得られる成形品の表面においても、酸化チタニウムが極めて強力に付着しており、洗剤による数回の洗浄でも全く離脱がなく、したがって抗菌作用が変化しない

ことが判明した。

【0038】この場合の酸化チタニウムの添加量としては、発泡性樹脂粒子100重量部に対して、0.05～5.0重量部である。0.05重量部未満であると、所望の抗菌効果があまり得られず、また、5.0重量部を超えても抗菌効果の増加はそれ以上向上せず、コストの上昇のみとなってしまうばかりか、成形品の融着不良を起こす恐れがある。

【0039】本発明の発泡性スチレン系樹脂粒子は、発泡剤の含浸終了後、室温まで冷却され水と分離～乾燥を経て得られるが、この乾燥されたビーズを通常の水蒸気による予備発泡工程に送り、所定の倍率まで発泡させた後に熟成させ、成形品へと加工することができる。

【0040】また、成形品の融着の促進、成形時間の短縮を目的のために、各種の植物性または動物性の硬化油、ブロッキング防止剤としての金属石鹼、エチレンビスマライド、その他帶電防止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等を被覆ブレンドすることができる。ブレンドは、一般的なブレンダーを用いることができ、例えば、ヘッセルミキサー、リボンブレンダー等が使用できる。

【0041】

【実施例】以下に本発明を、実施例ならびに比較例により詳細に説明するが、本発明はかかる実施例にのみ限定されるものではない。

【0042】実施例

攪拌機付きの容量5Lのオートクレーブを使用し、これにイオン交換水1,800g(100重量部)、リン酸三カルシウム5.4g(0.3重量部)、アルキルベン*

10 * ゼンスルホン酸ナトリウム0.054g(0.003重量部)を加え攪拌の後、スチレンモノマー1,800g(100重量部)、ベンゾイルパーオキサイド5.4g(0.3重量部)、t-ブチルパーセンゾエート1.8g(0.1重量部)を添加して、分散させた後この系を90℃まで昇温した。

【0043】昇温後、それぞれの重合転化率の段階で、2種類の酸化チタニウムを別々に表1に示される内容で、この系に添加した。90℃に昇温後、5時間目に分散安定剤として、ポリビニルアルコールを1.8g

15 (0.1重量部)加え、さらに発泡剤であるペンタンを126g(7重量部)、トルエンを5.4g(0.3重量部)、それぞれ圧入添加し、120℃まで昇温して同温度で4時間含浸を行い、室温まで冷却して発泡性のスチレンビーズを得た。

【0044】ここで得られたビーズは、水と分離した後乾燥され、篩い分けにより粒径1.0～1.3mmの発泡性ビーズに選別された後、ブロッキング防止剤のステアリン酸亜鉛を該ビーズ100重量部あたり0.1重量部、融着促進剤の硬化ヒマシ油を0.2重量部加え、ミキサーにてドライブレンドして、室温で2日熟成した。その後、この発泡性スチレンビーズは、水蒸気により嵩倍率50倍に予備発泡され、室温で1日熟成した後に自動成型機の成形型内に投入し、圧力(ゲージ圧力)0.7kg/cm²にて10秒間加熱後、金型を水冷及び放冷して成形品を取り出した。

【0045】

【表1】

ロット	酸化チタニウムの添加量		酸化チタニウムの添加時期 重合転化率(%)	添加後の状況
	P-25	T-805		
No. 1	0.6部		5	添加後2時間で粒子が塊状になった
No. 2		0.6部	5	添加直後で粒子が塊状になった
No. 3	0.6部		45	分散剤の添加により安定に保持した
No. 4		0.6部	45	添加直後で粒子が塊状になった
No. 5		0.6部	55	やや粒径が大きくなった
No. 6		1.2部	55	粒径が大きくなつた
No. 7	1.2部		80	変化なし
No. 8		1.2部	80	変化なし
No. 9		1.2部	95	変化なし

【0046】注1) P-25:日本エロジル(株)
製、平均粒径21nm

注2) T-805:日本エロジル(株)製、P-25
をオクチルシランで化学的に処理した疎水性グレード。

【0047】表1の結果、酸化チタニウムの添加時期の

相違における発泡性樹脂粒子の状況は下記のようであった。

1. 重合転化率50%未満で酸化チタニウムを添加した
No. 1, 2, 4の重合系では、酸化チタンの添加後に
樹脂が塊状となり、所定の粒径の発泡ビーズが得られな

かった。したがって、成型および抗菌に関する評価はできなかった。

2. N o. 3の系は、酸化チタニウムを重合転化率50%未満で添加した後に、分散系のリン酸三カルシウムを0.4重量部追加で加えて、重合系を安定に保持させたものである。ここで得られた所定の粒径の発泡ビーズで、成型および抗菌に関する評価を実施した。

3. 重合転化率が50%以上の段階で酸化チタニウムを添加したN o. 5からN o. 9までの重合系において

は、一部、粒径が大きくなったものの良好な懸濁安定性
が確保されたことから、所定の粒径の発泡ビーズが得ら*

*れた。ここで得られた発泡ビーズで、成型および抗菌に関する評価を実施した。

【0048】比較例

上記の実施例において、酸化チタンを添加しなかったこと以外は、すべて同じ方法にて発泡性スチレンビーズを得た。このビーズも同様に篩い分けを行い、粒径1.0～1.3mmの発泡性ビーズを選別されたが、このビーズに対しては、表2の内容でミキサーにてドライブレンドを実施し、室温で2日熟成した。

【0049】

【表2】

ロット	各種のブレンド例			
	酸化チタニウム		ブロッキング防止剤	融着促進剤
	P-25	T-805	ステアリン酸亜鉛	硬化ヒマシ油
比-1	0	0	0.1部	0.2部
比-2	1.2部		0.1部	0.2部
比-3		1.2部	0.1部	0.2部
比-4	1.2部			0.4部
比-5		1.2部		0.4部

【0050】実施例におけるN o. 3及びN o. 5～9、比較例における1～5までの発泡ビーズを用いて、成型品とした場合における融着評価ならびに成形品から

※の酸化チタニウムの脱落評価を表3に示した。

【0051】

【表3】

ロット	成形品の融着率(%)	成形品からの酸化チタニウムの脱落
N o. 3	90	ほとんどなし
N o. 5	100	なし
N o. 6	90	なし
N o. 7	90	ほとんどなし
N o. 8	90	なし
N o. 9	90	なし
比-1	100	—
比-2	10	あり(多い)
比-3	0	あり
比-4	30	あり(多い)
比-5	40	あり

【0052】なお、成形品の融着評価ならびに酸化チタニウムの脱落評価は、以下の基準で行った。

成形品の融着率(%)：成形品を破断したとき、発泡粒子間の境界面で離れたものではなく、発泡粒子の内部で引き裂かれた粒子の全発泡粒子の数に対する割合を示した。成形品からの酸化チタニウムの脱落：成形品の表面を黒い紙で10回こすり、その紙に付着した酸化チタニウムが白くなることから、その色で判定した。

【0053】その結果は以下のようにまとめられる。

1. 実施例におけるN o. 3およびN o. 5～9においては、発泡性スチレンビーズ表面に酸化チタニウムが強固に付着しているため、発泡後成形品としてもその表面から、酸化チタニウムの脱落はほとんどなかった。また、この現象は表面処理したT-805において顕著に見られた。

2. 比較例-1(比-1)は、酸化チタニウムを加えなかったブランクである。

3. 比較例における2～5(比-2～比-5)は、単純

に酸化チタニウムをブレンドした系であるが、成型品とした場合、その表面から酸化チタニウムの粉落ちが見られた。特に、比-2および比-3では、融着が極めて劣っており、したがって、その後の抗菌試験の試料には供し得なかった。

【0054】成型品表面での抗菌試験

ここで得られた成形品の抗菌性について、その評価を実施した。各ロットの成形品を50mm×50mm×5mmの大きさにした検体を2個づつ作成し、以下の方法による抗菌試験に供した。

【0055】(抗菌試験方法)

1. 試験菌

E. coli IFO 3972 (大腸菌) を用いた。

2. 試験用培地

試験用培地として、以下の培地を用いた。

NA培地：普通寒天培地（栄研化学（株））

NB培地：肉エキスを0.2%添加した普通ブイヨン培地（栄研化学（株））

1/500NB培地：NB培地を精製水で500倍に希釈し、pH 7.0±0.2に調整したもの。

SCDL P培地：SCDL P培地（日本製薬（株））

SA培地：標準寒天培地（栄研化学（株））

【0056】3. 菌の調整

* 試験菌をNA培地で37±1°C、16~24時間培養後、NA培地に再度接種し、37±1°C、16~24時間培養した。培養後の菌体を1/500NB培地に均一に分散させ、1ml当たりの菌数が約 10^5 となるように調整した。

【0057】4. 試験操作

検体をそのまま試料とした。試料をプラスチックシャーレに入れ、試料の試験面に菌液0.5mlを滴下した。このシャーレをポリエチレンフィルムで覆ってふたをし、ブラックライトを約4cm離れた位置から照射し（試料表面での光強度：約 $800\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ）、25°Cで保存した。また、プラスチックシャーレにそのまま菌液を滴下し、同様に試験し、対照とした。

【0058】5. 菌数の測定

保存4時間後に、SCDL P培地に10mlを用いた試料から生残菌を洗い出し、この洗い出し菌の生菌数を、SA培地を用いた寒天平板培養法（35°C、2日間培養）により測定し、試料1個当たりに換算した。また、接種直後の測定は、対照試料を行った。

【0059】(結果) 上記の抗菌試験結果を、表4に示した。

【0060】

* 【表4】

ロット	検体1個当たりの生菌数（同じものを2検体測定した平均）				
	菌液を 滴下直後	25°Cで4時間経過した後（照射： $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ）			
		800	0	800	0
No. 3	2.3×10^5	3.4×10^2	1.6×10^5	2.8×10^2	1.7×10^5
No. 5	2.7×10^6	<10	1.7×10^5	<10	1.6×10^6
No. 6	2.1×10^5	<10	1.5×10^5	<10	1.8×10^5
No. 7	2.6×10^5	<10	1.6×10^5	7.8×10	1.7×10^5
No. 8	2.9×10^5	<10	1.6×10^5	<10	1.6×10^5
No. 9	2.4×10^6	<10	1.8×10^6	<10	1.4×10^6
比-1	2.3×10^6	1.9×10^5	1.7×10^6	1.6×10^5	1.8×10^6
比-4	2.2×10^6	<10	1.6×10^6	1.1×10^5	1.2×10^6
比-5	2.8×10^5	<10	1.7×10^5	3.8×10^4	1.6×10^5

【0061】注1) <10：生菌の検出がない。

注2) スポンジ洗浄：家庭台所用の洗浄スponジに、食器洗い用の洗剤を付け洗浄を行い、十分な水で洗い流した後、乾燥して試料とした。

【0062】表4の結果をまとめると、下記のとおりであった。

1. No. 3は、重合転化率が50%以下で酸化チタニウムを添加した例であるが、酸化チタニウムの一部が粒子内部に入り込んでいるため、ブラックライトの照射によっても顕著な抗菌作用は示さなかった。ただし、酸化

チタニウムは、表面に強固に接着していることから、スponジ洗浄後においても、その作用は大きく変化しなかった。

2. 実施例におけるNo. 5およびNo. 9においては、いずれも重合転化率が50%以上の段階で酸化チタニウムを添加した例であるが、ブラックライトによる紫外線の照射があった場合、スponジによる表面の洗浄の有無にかかわらず、優れた抗菌作用が確認された。特に、この効果は、表面処理した酸化チタニウム(T-850)において顕著であった。

3. 比較例-1（比-1）では、酸化チタニウムが添加されていないため、ブラックライトの照射の有無にかかわらず、抗菌性はまったく見られなかった。

3. 比較例-4, 5（比-4, 5）は、スポンジ洗浄前ではブラックライトの照射により抗菌性が確認されたが、スポンジ洗浄後においては、ブラックライトの照射下でも抗菌性が得られなかった。これは、スポンジの洗浄により、成型品表面の酸化チタニウムが脱落したためと推定される。

【0063】

*10 ある。

* 【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、光触媒作用による抗菌作用を示す酸化チタニウムを、粒子表面の強固に付着させた、抗菌性発泡性樹脂粒子を得ることができ、かかる発泡性粒子を用いて、融着性の良好な、抗菌作用を有する成形品を得ることができる。また、本発明の抗菌性発泡性樹脂粒子は、ブロッキング防止も良好なものである。さらに、カップリング処理された酸化チタニウムを使用することにより、酸化チタニウムの成形品表面へのより強固な付着が確保されるもので

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

C 08 L 25/04

識別記号

F I

C 08 L 25/04